



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 438 492 B1

⑩ DE 689 04 778 T 2

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 01 J 37/02
B 01 D 53/36
B 01 J 23/89
B 01 J 23/56

DE 689 04 778 T 2

②1 Deutsches Aktenzeichen:	689 04 778.9
⑧6 PCT-Aktenzeichen:	PCT/US89/04229
⑧6 Europäisches Aktenzeichen:	89 911 943.2
⑧7 PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 90/03843
⑧6 PCT-Anmeldetag:	27. 9. 89
⑧7 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	19. 4. 90
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	31. 7. 91
⑧7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	3. 2. 93
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	1. 7. 93

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

11.10.88 US 255245

⑦3 Patentinhaber:

Allied-Signal Inc., Morristown, N.J., US

⑦4 Vertreter:

Hansmann, A., Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Vogeser, W.,
Dipl.-Ing.; Alber, N., Dipl.-Ing. Univ.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.Univ, Pat.-Anwälte, 8000
München; Boecker, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.- u.
Rechtsanw., 6000 Frankfurt; Strych, W., Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:

SUMMERS, C., Jack, Tulsa, OK 74135, US

⑤4 LANTHANHALTIGER KATALYSATOR ZUR BEHANDLUNG VON KRAFTFAHRZEUGABGASEN.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 04 778 T 2

Katalysatoren, die zur Behandlung von Kraftfahrzeugabgasen verwendet werden können, sind in der Technik wohlbekannt. Insbesondere enthalten diese Katalysatoren typischerweise Platin und/oder Palladium und Rhodium und sind als Dreiwegkatalysatoren (TWC) oder als Dreikomponenten-Steuerkatalysatoren bekannt. Stabilisatoren und Promotoren sind auch zur Verbesserung der Aktivität dieser Katalysatoren verwendet worden. Beispielsweise beschreibt das US-Patent 4,528,279 die Verwendung von Cer-/Lanthanpromotoren zusammen mit Edelmetallen, wie Platin und Rhodium als aktive Phase des Katalysators. Der Zweck der Beigabe von Promotoren, wie Cer oder Lanthan, besteht darin, die Wirksamkeit und die Langlebigkeit der Dreiwegkatalysatoren nach längerem Gebrauch an einem Fahrzeug zu verbessern. Das US-Patent 4,591,580 lehrt die Verwendung eines katalytischen Schichtkörpers, der Lanthanoxyd, Ceroxyd und ein Alkalimetalloxyd enthält.

Obwohl Lanthanoxyd anerkannterweise ein guter Promotor ist, beobachteten wir, daß sich die Wirksamkeit von Lanthan enthaltenden Katalysatoren bei (einem) brennstoffarmem Hochtemperatur-Betrieb signifikant verschlechtert. Je höher die Temperatur, der der Katalysator ausgesetzt ist, desto größer ist die Verschlechterungsrate. Der Anmelder hat einen Weg gefunden, Lanthanoxyd auf einem Katalysator abzulagern, welcher sich die Promotoreigenschaft eines Lanthanoxyds zunutze macht, der jedoch die Verschlechterung des Katalysators auf ein Minimum herabsetzt.

Es wird angenommen, daß die Verschlechterung auf Grund einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem Lanthanoxyd und den Edelmetallen zustandekommt. Der Anmelder fand heraus, daß durch die Anwendung des Lanthanoxyds als Deckschicht das Maß an Kontakt zwischen den Edelmetallen und dem Lanthanoxyd auf ein Minimum herabgesetzt wird, wobei das Lanthan die Wirksamkeit der Katalysatoren jedoch fördert und die Verschlechterung des Katalysators verringert.

Ein anderes Problem, das den große Mengen an Seltenen Erden enthaltenden Katalysatoren gemeinsam ist, besteht darin,

daß diese Katalysatoren während gewisser Arten des Fahrzeugbetriebes beträchtliche Mengen an Schwefelwasserstoff bilden. Schwefelwasserstoff wird aus den im Brennstoff anwesenden Schwefelverbindungen gebildet. Während seiner Verbrennung wird der Schwefel zu Schwefeldioxyd (SO_2) umgewandelt, das mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zur Bildung von Schwefeltrioxyd (SO_3) reagieren kann, das dann durch Umsetzung mit Wasser zu Sulfaten (SO_4) umgewandelt wird. Unter brennstoffreichen Bedingungen reagiert das SO_2 mit Wasserstoff (H_2), wobei Schwefelwasserstoff (H_2S) gebildet wird. Die Seltenen Erden, die gewöhnlich als Sauerstoffspeicherkomponenten verwendet werden, speichern während eines brennstoffreichen Betriebes auch Sulfate, und geben diese unter brennstoffreichen Bedingungen wieder frei. Wegen dieses Speicherphänomens ist die Konzentration an Schwefelwasserstoff viel größer, als man auf Grund des Schwefelgehaltes des Brennstoffs erwarten würde. Folglich ist der resultierende Geruch gut wahrnehmbar.

Der vorliegende katalytische Schichtkörper weist auch den Vorteil auf, die Bildung von Schwefelwasserstoff auf ein Minimum herabzusetzen. Die Lanthanoxyd-Deckschicht scheint die Schwefelart an sich zu binden, so daß diese nicht mit den Edelmetallen in Wechselwirkung tritt, wodurch die Bildung von Schwefelwasserstoff auf ein Minimum herabgesetzt wird.

Der Stand der Technik offenbart aus einzelnen Lagen bestehende katalytische Schichtkörper. Beispielsweise offenbart die US-A-3873469 einen mehrschichtigen Träger, auf welchem ein Edelmetall abgelagert wird. Die US-A-4702897 und die -4650782 offenbaren einen aus einem Träger bestehenden Katalysator, mit einer darauf abgelagerten katalytischen Komponente und mit einer darauf dispergierten Schutzschicht aus Titanoxyd oder Zirkonoxyd.

Zusätzlich offenbaren die japanischen Offenlegungsschriften 71537/87 und 71538/87 einen katalytischen Schichtkörper, der aus einer Keramikunterlage besteht, auf der eine katalytische, ein oder mehrere von Pd, Pt und Rh enthaltende Schicht und eine ein oder mehrere Oxyde aus Ce, Ni, Mo und Fe

enthaltende Aluminiumoxydschicht dispergiert ist. Der erklärte Vorteil der Erfindung nach der Schrift 71537/87 besteht jedoch darin, daß die die Sauerstoffspeicherkomponenten darstellenden Oxyde die katalytische Oberfläche erneuern. Dies wird bewerkstelligt, indem die Sauerstoffspeicherkomponente mit der katalytischen Oberfläche in Kontakt gebracht wird.

Die EP-A-0251708 offenbart einen Dreiweg-Umwandlungskatalysator, der bei der Behandlung von Gasen dazu verwendet wird, Verschmutzungsstoffe herabzusetzen. Diese Katalysatoren werden mittels eines Verfahrens hergestellt, das einschließt:

- (a) Anbringen einer Beschichtung aus aktiviertem Aluminiumoxyd, wahlweise zusammen mit Ceroxyd, auf einem Träger,
- (b) Brennen des Aluminiumoxyds
- (c) Dispergieren eines oder mehrerer Metalle aus der Platingruppe auf das Aluminiumoxyd,
- (d) Dispergieren eines Stabilisator-Vorläufers auf die Kalzinierungsbeschichtung durch Imprägnierung mit dem Stabilisator-Vorläufer, wie einer Lanthanverbindung, und
- (e) Brennen der Beschichtung und des Stabilisatorvorläufers.

Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich in signifikanter Weise vom Stande der Technik. Im Gegensatz zum Katalysator der US-A-3873469, die zwei Schichten an Trägermaterialien aufweist, auf welchen ein katalytisches Material abgelagert wird, besteht die vorliegende Erfindung aus einem Trägermaterial mit einem auf ihm abgelagerten Edelmetall und einer darauf dispergierten Lanthanoxyddeckschicht. Ferner offenbaren die US-A-4702892 und -4650782 die Verwendung einer Titanoxyd- oder Zirkonoxyddeckschicht, um das katalytische Element vor Giften zu bewahren. Die vorliegende Erfindung verwendet eine Deckschicht aus Lanthanoxyd, die einen Promotor und eine Sauerstoffspeicherkomponente darstellt. Weder das Zirkonoxyd noch das Titanoxyd sind als Sauerstoffspeicherkomponenten oder als Aktivitätspromotoren für Kraftfahrzeugkatalysatoren bekannt.

Schließlich enthalten die schichtweise angeordneten Katalysatoren der japanischen Offenlegungsschriften 71537/87 und 71538/87 eine Schicht aus Aluminiumoxyd plus einem oder mehreren Oxyd von Ce, Ni, Mo und Fe. Der Zweck dieser Schicht besteht darin, die Sauerstoffspeicherkomponente mit der katalytischen Oberfläche in Kontakt zu bringen. Im Gegensatz zu diesen Offenbarungen besteht der Zweck der Schicht des vorliegenden Katalysators darin, das Lanthanoxyd von der katalytischen Oberfläche zu trennen.

Erhaltene Daten vom vorliegenden Katalysator zeigen, daß dieser unerwartete Vorteile gegenüber Katalysatoren des Standes der Technik aufweist. Es handelt sich dabei um:

- 1) erhöhte Beständigkeit gegenüber Verschlechterung und
- 2) verminderte Bildung von Schwefelwasserstoff. Beispielsweise ist ein Palladium/Rhodium-Katalysator mit einer Deckschicht aus Lanthanoxyd und Aluminiumoxyd wirksamer bei der Umwandlung von Stickoxyd (zu Stickstoff und Sauerstoff) als ein Katalysator ohne einer Deckschicht, sogar nach einem Beständigkeitstest für Kraftfahrzeugmotore. Zusätzlich erzeugt ein Platin/Rhodium--Katalysator mit einer Lanthanoxyddeckschicht weniger Schwefelwasserstoff als ein ähnlicher Katalysator ohne eine Deckschicht.

Diese Erfindung betrifft einen katalytischen Schichtkörper und ein Verfahren zur Verwendung dieses Schichtkörpers für die Behandlung von Abgas aus einem Verbrennungsmotor. Der katalytische Schichtkörper weist einen ersten Träger mit einer darauf dispergierten Sauerstoffspeicherkomponente und zumindest einer aus der aus Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium bestehenden Gruppe ausgewählten Edelmetallkomponente auf, worauf unmittelbar eine Lanthanoxyd aufweisende Deckschicht dispergiert ist und wahlweise ein zweiter Träger, wobei der erste und der zweite Träger beide ein feuerfestes anorganisches Oxyd, ausgewählt aus der aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxyd, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumsilikaten und Gemischen davon bestehenden Gruppe, ist.

Demgemäß weist ein besonderes Ausführungsbeispiel der Erfindung eine keramische, monolithische Honigwabenunterlage mit darauf dispergiertem Aluminiumoxydträger auf, wobei am Aluminiumoxyd Palladium, Rhodium und Ceroxyd und unmittelbar darauf eine Lanthanoxyd und Aluminiumoxyd aufweisende Deckschicht dispergiert ist.

Es ist eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung, ein Verfahren zum Behandeln eines Kraftfahrzeugabgases zu schaffen, wobei die Bildung von Schwefelwasserstoff minimiert wird, welches das Kontaktieren des Kraftfahrzeugabgases mit einem katalytischen Schichtkörper umfaßt, der einen ersten Träger mit zumindest einer darauf dispergierten Sauerstoffspeicherkomponente und zumindest einer aus der aus Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium bestehenden Gruppe ausgewählten Edelmetallkomponente aufweist, worauf unmittelbar eine Lanthanoxyd aufweisende Deckschicht dispergiert ist und wahlweise ein zweiter Träger, wobei der erste und der zweite Träger beide ein feuerfestes anorganisches Oxyd, ausgewählt aus der aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxyd, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumsilikaten und Gemischen davon bestehenden Gruppe, ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Wie angegeben, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen katalytischen Schichtkörper und auf ein Verfahren zum Behandeln eines Kraftfahrzeugabgases unter Verwendung dieses katalytischen Schichtkörpers. Ein wesentliches Merkmal des Katalysators ist der erste Träger, der ein feuerfestes anorganisches, aus der aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxyd, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumsilikaten und Gemischen davon bestehenden Gruppe, ausgewähltes Oxyd ist, wobei Aluminiumoxyd bevorzugt ist. Wenn Aluminiumoxyd der erwünschte erste Träger ist, so kann jegliches in der Technik wohlbekanntes Aluminiumoxyd verwendet werden, wie das im US-Patent 4,492,769 beschrieben.

Der erste Träger der vorliegenden Erfindung kann in jeder Konfiguration, Form oder Größe verwendet werden, die die

darauf dispergierte Edelmetallkomponente dem zu behandelnden Gas aussetzt. Die Wahl der Konfiguration, Form oder Größe des Trägers hängt von den besonderen Umständen des Gebrauches des katalytischen Schichtkörpers dieser Erfindung ab. Eine zweckmäßige Form, die verwendet werden kann, ist die Teilchenform. Insbesondere kann der erste Träger in Formen, wie Pillen, Pellets, Granulate, Ringe, Kugeln, etc. gebracht werden. Die Teilchenform ist besonders dort wünschenswert, wo große Volumina katalytischer Schichtkörper gebraucht werden, und für die Verwendung unter Umständen, bei denen eine periodische Ersetzung des katalytischen Schichtkörpers erwünscht sein mag. Unter Umständen, bei denen geringere Masse erwünscht ist, ist eine monolithische Struktur bevorzugt.

Somit sind Aluminiumoxydkugeln ein spezifisches Beispiel der vorliegenden Erfindung, da sie durch die wohlbekannte Öltropfmethode kontinuierlich hergestellt werden können, welche umfaßt: Bilden eines Aluminiumoxydhydrosols durch eines der in der Technik gelehrtten Verfahren, und vorzugsweise durch Umsetzen von Aluminiummetall mit Salzsäure; Kombinieren des sich ergebenden Hydrosols mit einem geeigneten Geliermittel; und Eintropfen der sich ergebenden Mischung in ein auf erhöhten Temperaturen gehaltenes Ölbad. Die Tröpfchen der Mischung bleiben in dem Ölbad, bis sie sich setzen und Hydrogelkugeln bilden. Die Kugeln werden dann kontinuierlich aus dem Ölbad abgezogen und typischerweise besonderen Alterungs- und Trocknungsbehandlungen in Öl und einer ammoniakalischen Lösung unterworfen, um ihre physikalischen Eigenschaften weiter zu verbessern. Die sich ergebenden gealterten und gelierten Partikel werden dann gewaschen und bei einer relativ niedrigen Temperatur von etwa 149-205°C getrocknet und für einen Zeitraum von etwa 1 bis ungefähr 20 Stunden einem Brennvorgang bei einer Temperatur von etwa 455-705°C unterzogen. Diese Behandlung bewirkt die Umwandlung des Aluminiumoxydhydrogels in das entsprechende kristalline Gamma-Aluminiumoxyd. Siehe die Lehre des US-Patents 2,620,314 für weitere Einzelheiten.

Falls es gewünscht wird, eine monolithische Form zu

gebrauchen, ist es für gewöhnlich am zweckmäßigsten, den ersten Träger als auf einem inerten Unterlagsmaterial abgeschiedene Dünnschicht oder Beschichtung zu verwenden, das den Strukturträger für den ersten Träger bildet. Das inerte Unterlagsmaterial kann jedes feuerfeste Material, wie ein Keramikmaterial oder ein metallisches Material, sein. Es ist bevorzugt, daß das Unterlagsmaterial mit dem ersten Träger nicht reagiert und von dem Gas, dem er ausgesetzt wird, nicht abgebaut wird. Beispiele geeigneter Keramikmaterialien schließen Sillimanit, Petalit, Cordierit, Mullit, Zirkon, Zirkonmullit, Spodumen, Aluminiumoxydtitanat, etc. ein. Überdies können metallische Materialien verwendet werden. Metallische Materialien, die im Rahmen der Erfindung liegen, schließen solche Metalle und Legierungen ein, wie sie im US-Patent Nr. 3,920,583 geoffenbart sind und welche oxydationsbeständig und auch sonst dazu fähig sind, hohen Temperaturen zu widerstehen.

Das Unterlagsmaterial kann am besten in jeder starren, einheitlichen Konfiguration verwendet werden, die eine Vielzahl von Poren oder sich in Richtung der Gasströmung erstreckenden Kanälen schafft, z.B. keramische Schäume oder Honigwabenstrukturen. Es ist bevorzugt, daß die Konfiguration ein Honigwabenstruktur ist. Die Honigwabenstruktur kann vorteilhaft entweder in einheitlicher Form oder als Anordnung vieler Module verwendet werden. Die Honigwabenstruktur ist für gewöhnlich derart ausgerichtet, daß die Gasströmung im allgemeinen in derselben Richtung liegt, wie die Zellen oder Kanäle der Honigwabenstruktur. Für eine detailliertere Besprechung von monolithischen Strukturen sei auf das US-Patent 3,785,988 und das US-Patent 3,767,453 Bezug genommen.

Der erste Träger kann auf der festen, monolithischen Unterlage durch herkömmliche, in der Technik bekannte Mittel abgeschieden werden. Ein zweckmäßiges Verfahren besteht im Eintauchen der festen Unterlage in eine Aufschlammung des ersten Trägers. Beispielsweise, wenn Aluminiumoxyd der gewünschte erste Träger ist, ist die Herstellung einer Aufschlammung aus Aluminiumoxyd in der Technik wohlbekannt und

besteht in der Zugabe des Aluminiumoxyds zu einer wässrigen Lösung einer Säure, wie Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure, etc. Die Säurekonzentration in der wässrigen Lösung ist nicht kritisch, wird aber zweckmäßig so gewählt, daß sie etwa 1 bis ungefähr 4 Gewichtsprozent beträgt. Es sollte genügend Aluminiumoxyd zu der wässrigen Säurelösung zugegeben werden, daß das spezifische Gewicht der letztlichen Aufschlammung im Bereiche von etwa 1,1 bis ungefähr 1,9 liegt. Die sich ergebende Mischung wird in einer Kugelmühle 2 bis 24 Stunden lang gemahlen, um eine gebrauchsfertige Aufschlammung zu bilden, die dazu benutzt werden kann, eine dünne Schicht oder Beschichtung auf der monolithischen Unterlage abzuscheiden.

Der tatsächliche Beschichtungsvorgang bringt das Eintauchen der monolithischen Unterlage in die Aufschlammung des ersten Trägers mit sich, das Ablösen des Aufschlammungsüberschusses, das Trocknen und das Brennen während etwa 1 bis ungefähr 2 Stunden in Luft bei einer Temperatur von etwa 350° bis ungefähr 800°C. Dieser Vorgang kann wiederholt werden, bis die gewünschte Menge des ersten Trägers auf der monolithischen Unterlage erreicht ist. Es wird bevorzugt, daß der erste Träger, wie Aluminiumoxyd, auf der monolithischen Unterlage in Mengen im Bereiche von etwa 28 g Träger pro Liter Unterlagsvolumen bis ungefähr 355 g Träger pro Liter Unterlagsvolumen vorhanden ist, wobei das Volumen durch die äußeren Abmessungen der monolithischen Unterlagsstruktur gemessen wird.

Ein zweites Merkmal des katalytischen Schichtkörpers dieser Erfindung besteht darin, daß auf dem Träger eine Sauerstoffspeicherkomponente dispergiert ist, die ein Oxyd eines aus der aus Eisen, Nickel, Kobalt, den Seltenen Erden und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewähltes Metall ist. Illustrativ für die Seltenen Erden, an die im Rahmen der Erfindung gedacht ist, sind Cer, Lanthan, Neodym, Europium, Holmium, Ytterbium, Präsodym, Dysprosium und Mischungen davon. Bevorzugte Seltene Erden schließen Cer, Lanthan und Mischungen davon ein. Die Sauerstoffspeicherkomponente ist als Oxyd der oben aufgezählten Metalle vorhanden und kann darauf durch in der Technik

wohlbekannte Verfahren dispergiert werden. Beispielsweise besteht ein Verfahren zum Dispergieren einer Sauerstoffspeicherkomponente darin, den ersten Träger mit einer wässrigen Lösung einer zersetzbaren Verbindung dieser Sauerstoffspeicherkomponente zu imprägnieren, wobei die sich ergebende Mischung getrocknet und in Luft gebrannt wird, um einen ersten Träger zu ergeben, der ein Oxyd der Sauerstoffspeicherkomponente enthält. Beispiele brauchbarer wasserlöslicher, zersetzbarer Sauerstoffspeicherkomponenten schließen Ceracetat, Lanthanacetat, Neodymacetat, Europiumacetat, Holmiumacetat, Yttriumacetat, Präsodymacetat, Dysprosiumacetat, Eisenacetat, Kobaltacetat, Nickelacetat, Cernitrat, Lanthannitrat, Neodymnitrat, Europiumnitrat, Holmiumnitrat, Yttriumnitrat, Präsodymnitrat, Dysprosiumnitrat, Eisennitrat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat, Cerchlorid, Lanthanchlorid, Neodymchlorid, Europiumchlorid, Holmiumchlorid, Yttriumchlorid, Präsodymchlorid, Dysprosiumchlorid, Eisenchlorid, Kobaltchlorid und Nickelchlorid ein, sind aber darauf nicht beschränkt.

Es ist wünschenswert, daß die Sauerstoffspeicherkomponente mit einem Anteil vorhanden ist, der von etwa 0,5 bis ungefähr 60 Gewichtsprozent des ersten Trägers und noch bevorzugter von etwa 5 bis ungefähr 50 Gewichtsprozent reicht.

Demgemäß wird in einem spezifischen Beispiel eine entsprechende Menge an Aluminiumoxyd einer wässrigen Lösung von Ceracetat zugefügt. Diese Mischung wird dann getrocknet und in Luft bei einer Temperatur von etwa 400° bis ungefähr 700°C während einer Zeit von etwa ein bis drei Stunden gebrannt. Dies ergibt die Bildung von Ceroxyd, das über das gesamte Aluminiumoxyd gut dispergiert ist.

Wenn eine monolithische Unterlage verwendet wird, kann die Sauerstoffspeicherkomponente, wie oben beschrieben, auf dem Träger abgeschieden und der Träger dann auf der monolithischen Unterlage abgeschieden werden. Alternativ kann das feuerfeste Träger aus einem Oxyd auf der monolithischen Unterlage abgeschieden werden, und dann die Sauerstoffspeicherkomponente darauf. So kann eine monolithische

Unterlage in eine Lösung einer Verbindung der gewünschten Sauerstoffspeicherkomponente getaucht, getrocknet und gebrannt werden, wodurch das Oxyd der gewünschten Sauerstoffspeicherkomponente auf dem feuerfesten Träger aus einem Oxyd gebildet wird.

Alternativ kann eine feste Form der Sauerstoffspeicherkomponente mit der entsprechenden Menge des ersten Trägers gemischt werden. Nach dem Mischen wird ein homogenes Gemisch der beiden Feststoffe erhalten. Die für die feste Form der Sauerstoffspeicherkomponente erforderlichen Kriterien sind, daß sie (1) in Wasser und in der zum Bereiten der Aufschlammung, wie oben beschrieben, verwendeten Mineralsäure/Wasser-Lösung unlöslich ist, und (2) falls der Feststoff kein Metalloxyd ist, daß sich dieser Feststoff beim Brennen in Luft zum Oxyd zersetzt. Beispiele dieser unlöslichen Feststoffe schließen Cersulfat, Lanthansulfat, Neodymsulfat, Europiumsulfat, Holmiumsulfat, Yttriumsulfat, Eisensulfat, Kobaltsulfat, Nickelsulfat, Cerocalat, Lanthanocalat, Neodymocalat, Europiumocalat, Holmiumocalat, Yttriumocalat, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd ein, wobei die Oxyde bevorzugt sind. So besteht ein besonderes Beispiel in der Zugabe von Ceroxyd zu einem Aluminiumoxydpulver.

Zusätzlich zur Sauerstoffspeicherkomponente ist auf dem feuerfesten, anorganischen Oxyd zumindest eine Edelmetallkomponente dispergiert, die aus der aus Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Die Edelmetallkomponente kann auf dem ersten Träger durch einige, in der Technik wohlbekannte Verfahren dispergiert werden, einschließlich Co-Präzipitation, Co-Gelierung, Ionenaustausch oder Imprägnierung. Von diesen Verfahren ist eine zweckmäßige Methode, die Edelmetallkomponente auf den ersten Träger zu dispergieren, die Imprägnierung des ersten Trägers mit einer wässrigen Lösung einer zersetzbaren Verbindung des Edelmetalles, das Trocknen und Brennen in Luft, um eine feine Dispersionsform des Edelmetalles auf dem ersten Träger zu ergeben.

Illustrativ für die zersetzbaren Verbindungen der Edelmetalle sind Chlorplatinsäure, Ammoniumchlorplatinat, Hydroxy-Disulfitplatin(II)-Säure, Bromplatinsäure, Platintrichlorid, Platintetrachloridhydrat, Platin-Dichlorocarbon-dichlorid, Dinitro-Diaminoplatin, Natriumtetranitroplatinat, Rhodiumtrichlorid, Hexaaminrhodiumchlorid, Rhodiumcarbonylchlorid, Rhodiumtrichloridhydrat, Rhodiumnitrat, Natriumhexachlororhodat, Natriumhexanitrorhodat, Chlorpalladiumsäure, Palladiumchlorid, Palladiumnitrat, Diaminpalladiumhydroxyd, Tetraaminpalladiumchlorid, Hexachloroiridat(IV)-Säure, Hexachloroiridat(III)-Säure, Dichloro-Dihydrooxoiridat(III)-Säure, Ammonium-Hexachloroiridat(III), Ammonium-Aquo-hexachloroiridat(IV), Tetraammin-dichloroiridat(III)-Chlorid und Aquotetraamminiridat(III)-Chlorid, Rutheniumtetrachlorid, Hexachlororuthenat und Hexaaminerutheniumchlorid. Von den oben aufgezählten Verbindungen sind die folgenden zum Dispergieren des gewünschten Edelmetalles bevorzugt: Chlorplatinsäure, Rhodiumchlorid, Chlorpalladiumsäure, Hexachloroiridat(IV)-Säure und Hexachlororuthenat.

Wenn mehr als ein Edelmetall zum Dispergieren auf dem ersten Träger erwünscht ist, können die Metallverbindungen unter Verwendung einer gemeinsamen wässrigen Lösung oder separater wässriger Lösungen imprägniert werden. Wenn getrennte wässrige Lösungen verwendet werden, kann die Imprägnierung des ersten Trägers mit den Edelmetalllösungen nacheinander in jeder beliebigen Reihenfolge durchgeführt werden. Schließlich können Salzsäure, Salpetersäure oder andere geeignete Materialien den Lösungen beigegeben werden, um die gleichförmige Verteilung der Edelmetallkomponenten über den ganzen ersten Träger weiter zu erleichtern.

Wenn der erste Träger auf einer festen monolithischen Unterlage abgeschieden werden soll, kann der erste Träger mit der wässrigen Edelmetalllösung imprägniert werden, und zwar entweder bevor oder nachdem der erste Träger auf der festen monolithischen Unterlage abgeschieden wurde. Von den beiden Vorgangsweisen ist es zweckmäßiger, das Edelmetall auf den

ersten Träger zu imprägnieren, nachdem er auf die feste monolithische Unterlage abgeschieden wurde.

Es ist wünschenswert, daß das Edelmetall auf dem ersten Träger in einer Konzentration vorhanden ist, die von etwa 0,01 bis ungefähr 4 Gewichtsprozent des ersten Trägers reicht. Insbesondere liegt der Bereich im Falle von Platin und Palladium von etwa 0,1 bis circa 4 Gewichtsprozent. Im Falle von Rhodium, Ruthenium und Iridium beträgt der Bereich etwa 0,01 bis annähernd 2 Gewichtsprozent. Wenn sowohl Platin, als auch Rhodium vorhanden sind, liegt das Verhältnis vom Platin- zum Rhodiumgehalt von etwa 2:1 bis etwa 20:1 Platin:Rhodium. Dasselbe gilt, wenn Palladium und Rhodium vorhanden sind.

Für einen Drei-Weg-Betrieb ist es wünschenswert, daß der katalytische Schichtkörper eine Kombination von Rhodium und Platin, Palladium oder Gemischen davon enthält. Besondere Kombinationen umfassen Platin und Rhodium, Palladium, Platin und Rhodium, und Palladium und Rhodium. Unter gewissen Umständen, z.B. wenn eine Steuerung der Stickoxyde nicht nötig ist, ist es jedoch (aus ökonomischen Überlegungen) für den katalytischen Schichtkörper nicht wünschenswert, Rhodium zu enthalten. In diesem Falle ist es für den katalytischen Schichtkörper erwünscht, Platin, Palladium und Gemische davon zu enthalten. Es ist wichtig, hervorzuheben, daß ein Katalysator, der nur Palladium als katalytisches Metall enthält (plus einer Lanthanoxyd-Deckschicht), eine genügende Stickoxydumwandlungsaktivität besitzt, daß er als Dreiwegkatalysator verwendet werden kann.

Ein drittes Merkmal des katalytischen Schichtkörpers dieser Erfindung ist eine Deckschicht, welche Lanthanoxyd enthält und wahlweise ein zweiter Träger, der ein feuerfestes anorganisches Oxyd ist. Diese Deckschicht wird unmittelbar über den ersten, zumindest eine Edelmetallkomponente und eine Sauerstoffspeicherkomponente enthaltenden Träger dispergiert. Falls ein zweiter Träger in der Deckschicht vorhanden ist, kann der zweite Träger aus der aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxid, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumsilikaten und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt werden, wobei Aluminiumoxyd

bevorzugt ist.

Die Deckschicht aus Lanthanoxyd kann auf den ersten Träger durch in der Technik bekannte Mittel, wie unter Verwendung einer kolloidalen Dispersion von Lanthanoxyd, Imprägnieren mit einer nicht in die Mikroporen des ersten Trägers eindringenden Lanthanverbindung, usw. aufgebracht werden. Wenn die Deckschicht auch einen zweiten Träger beinhaltet, kann das Lanthanoxyd auf den zweiten Träger auf dieselbe Weise (oben beschrieben) dispergiert werden, wie sie zum Dispergieren der Sauerstoffspeicherkomponente auf den ersten Träger verwendet wird.

Wenn der katalytische Schichtkörper in Form einer festen monolithischen Unterlage verwendet werden soll, so besteht eine Methode zum Anbringen der Deckschicht darin, daß eine Aufschlammung des Lanthanoxyds oder von auf dem zweiten Träger dispergierten Lanthanoxyd bereitet und die Aufschlammung unmittelbar über dem ersten, zumindest eine Edelmetall- und wenigstens eine Sauerstoffspeicherkomponente enthaltenden Träger aufgebracht wird, der auf dem monolithischen Träger abgeschieden worden ist; die Deckschicht kann in derselben Weise aufgebracht werden, wie dies oben für den ersten Träger beschrieben worden ist.

Es ist wünschenswert, eine derartige Deckschicht aufzubringen, daß die Konzentration von Lanthanoxyd von etwa 1 bis ungefähr 100 Gewichtsprozent des ersten Trägers und vorzugsweise von etwa 10 bis ungefähr 100 Gewichtsprozent beträgt. Wenn die Deckschicht auch einen zweiten Träger enthält, so ist dieser zweite Träger überdies in einer Konzentration von ungefähr 5 bis etwa 80 Gewichtsprozent der Deckschicht vorhanden. Noch bevorzugter ist es, wenn die Konzentration des zweiten Trägers ungefähr 30 bis circa 70 Gewichtsprozent der Deckschicht beträgt.

Wenn eine Teilchenform gewünscht wird, kann das Lanthanoxyd von den Edelmetallen durch Steuerung der Eindringtiefe der Edelmetalle in das Innere der Teilchen getrennt werden. Beispielsweise können die Edelmetalle durch in der

Technik wohlbekannte Mittel, wie die Zugabe von Chloridionen oder einer Carbonsäure zur Imprägnierungslösung, dazu veranlaßt werden, in das Innere von Kugeln oder einer anderen Teilchenform einzudringen. Danach kann das Lanthanoxyd auf oder nahe der Oberfläche der Kugeln oder Teilchen durch die oben beschriebenen Mittel angebracht werden, z.B. unter Verwendung einer kolloidalen Dispersion des Lanthanoxyds oder unter Verwendung von Lanthanverbindungen, die in die Mikroporen der Kugeln nicht eindringen (wie die β -Diketonkomplexe von Lanthan).

Somit zeichnet sich der sich ergebende katalytische Schichtkörper dadurch aus, daß die Edelmetallkomponente vom Lanthanoxyd getrennt ist. Wie oben erwähnt, steht diese Anordnung von Edelmetall und Lanthanoxyd im Gegensatze zum Stande der Technik, welcher lehrt, daß eine innige Mischung des Edelmetalles und des Lanthanoxyds erforderlich ist, damit der katalytische Schichtkörper ein Kraftfahrzeugabgas wirksam behandelt.

Eine andere Ausbildung der Erfindung ist ein Verfahren zum Behandeln von Kraftfahrzeugabgas, wobei die Bildung von Schwefelwasserstoff minimiert wird. Das Verfahren umfaßt das Kontaktieren des Kraftfahrzeugabgases mit dem oben beschriebenen katalytischen Schichtkörper. Dieses Verfahren wird für gewöhnlich dadurch erreicht, daß der katalytische Schichtkörper in einem, in der Technik als Konverter bekannten, Behälter angeordnet wird, der dann im Auspuffsystem des Automobils untergebracht wird. Als dieses Verfahrens kann der katalytische Schichtkörper im Abgas vorhandene Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxyde zu Kohlendioxyd und Wasser oxydieren und Stickoxyd zu Stickstoff reduzieren. Die Oxydations- und Reduktionsreaktionen können gleichzeitig vor sich gehen, wenn die Zusammensetzung des Abgases am oder nahe dem stöchiometrischen Luft-zu-Brennstoff-(L:B-)Verhältnis gehalten wird. Aber selbst wenn das L:B-Verhältnis des Abgases an der Stöchiometrie gehalten wird, wird es Zeiten geben, in denen das L:B-Verhältnis brennstoffreich ist. Wie zuvor festgestellt wurde, geschieht es während dieser brennstoffreichen Abweichungen, daß Schwefelwas-

serstoff gebildet und freigesetzt wird. Die Verwendung des vorliegenden Katalysators in einem solchen Verfahren wird die Bildung und Freisetzung von Schwefelwasserstoff minimieren.

BEISPIEL I

Ein herkömmlicher katalytischer Schichtkörper wurde durch das folgende Verfahren hergestellt. In einem Becherbehälter wurden 7.000 Gramm von Pseudoböhmisch-Aluminiumoxyd und 33.500 Gramm einer Lösung von Ceracetat gemischt, welche Lösung 7 Gewichtsprozent Cer enthielt. Die sich ergebende Mischung wurde 30 Minuten lang gerührt, in eine flache Schale überführt, 4 Stunden lang bei 150°C getrocknet und schließlich 1 Stunde lang bei 540°C gebrannt. Das gebrannte Aluminiumoxyd/Cer-oxyd-Pulver wurde als nächstes in einem Behälter gerührt, der 5,33 Liter Wasser und 48 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) enthielt. Diese Mischung wurde 6 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen.

Ein ovaler Cordierit-Monolith mit einer kleineren Achse von 3,18 Zoll (8,08 cm), einer größeren Achse von 6,68 Zoll (16,97 cm), einer Länge von 6,0 Zoll (15,24 cm) und mit 62 Quadratkanälen pro Quadratzentimeter (400 Quadratkanäle pro Quadratzoll) Stirnfläche wurde in die oben beschriebene Aufschlämmung eingetaucht. Nach dem Eintauchen wurde der Überschuß an Aufschlämmung mit einem Luftmesser weggeblasen. Der mit der Aufschlämmung beschichtete Monolith wurde etwa 1 Stunde lang bei 540°C gebrannt. Die oben beschriebenen Verfahrensschritte des Eintauchens, Wegblasens und Brennens wurden wiederholt, bis der Monolith 128 g Beschichtung pro Liter Monolithvolumen enthielt.

Als nächstes wurden die Metalle Palladium und Rhodium auf den oben beschriebenen waschbeschichteten Monolithen aufimprägniert. Der oben beschriebene Monolith wurde in eine wässrige Lösung getaucht, welche 1,1 mg Palladium (als Chlorpalladiumsäure) pro Gramm Lösung und 0,3 mg Rhodium (als Rhodiumchlorid) pro Gramm Lösung und 5 Gewichtsprozent Zucker enthielt. Nach dem Eintauchen wurde der imprägnierte Monolith

getrocknet und etwa eine Stunde lang bei 540°C gebrannt. Dieser katalytische Schichtkörper wurde als Katalysator A bezeichnet. Die errechnete Zusammensetzung von Katalysator A in Einheiten von g/Liter war: Pd = 0,59; Rh = 0,12; Ce = 36,4.

BEISPIEL II

Ein katalytischer Schichtkörper der vorliegenden Erfindung wurde wie folgt hergestellt. In einem Becherbehälter wurden 7.000 Gramm Pseudoböhm-Aluminiumoxyd und 33.500 Gramm einer Lösung von Ceracetat gemischt, wobei die Lösung 7 Gewichtsprozent Cer enthielt. Die sich ergebende Mischung wurde 30 Minuten lang gerührt, in eine flache Schale überführt, 4 Stunden lang bei 150°C getrocknet und schließlich 1 Stunde lang bei 540°C gebrannt. Das gebrannte Aluminiumoxyd/Ceroxyd-Pulver wurde als nächstes in einem Behälter gerührt, der 5,33 Liter Wasser und 48 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) enthielt. Diese Mischung wurde 6 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen.

Ein ovaler Cordierit-Monolith mit einer kleineren Achse von 3,18 Zoll (8,08 cm), einer größeren Achse von 6,68 Zoll (16,97 cm), einer Länge von 6,0 Zoll (15,24 cm) und mit 62 Quadratkanälen pro Quadratzentimeter (400 Quadratkanäle pro Quadratzoll) Stirnfläche wurde in die oben beschriebene Aufschlammung eingetaucht. Nach dem Eintauchen wurde der Überschuss an Aufschlammung mit einer Luftpistole weggeblasen. Der mit der Aufschlammung beschichtete Monolith wurde etwa 1 Stunde lang bei 540°C gebrannt. Die oben beschriebenen Verfahrensschritte des Eintauchens, Wegblasens und Brennens wurden wiederholt, bis der Monolith 128 g Beschichtung pro Liter Monolithvolumen enthielt. Als nächstes wurden die Metalle Palladium und Rhodium auf den oben beschriebenen waschbeschichteten Monolithen aufimprägniert. Der oben beschriebene Monolith wurde in eine wässrige Lösung getaucht, welche 1,1 mg Palladium (als Chlorpalladiumsäure) pro Gramm Lösung und 0,3 mg Rhodium (als Rhodiumchlorid) pro Gramm Lösung und 5 Gewichtsprozent Zucker enthielt. Nach dem Eintauchen wurde der imprägnierte Monolith

getrocknet und etwa eine Stunde lang bei 540°C gebrannt.

Eine Lanthanoxyd enthaltende Deckschicht wurde wie folgt zubereitet. In einem Behälter wurden 10.000 g Alpha-Aluminiumoxyd (von der Alcan Co.) und 20.800 g Lanthannitrat gemischt. Das sich ergebende Gemisch wurde sorgfältig gemischt, etwa 4 Stunden lang bei 150°C getrocknet und dann 1 Stunde lang bei 540°C gebrannt.

In einem Behälter wurden 11.000 g des obigen La/-alpha-Aluminiumoxydpulvers und 3.300 g gamma-Aluminiumoxyd gemischt. Es wurde genügend Wasser und Salpetersäure zugefügt, um die Aufschlammung auf einen pH-Wert von 3,7 und ein spezifisches Gewicht von etwa 1,4 zu bringen. Diese Aufschlammung wurde 6 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen und dann dazu benützt, um den Monolithen zu beschichten, wie oben beschrieben ist. Der Anteil an Deckschicht auf dem Monolithen betrug 87 g Deckschicht pro Liter Monolithvolumen, und der Anteil an Lanthan wurde mit 14,1 g/l errechnet. Die errechneten Anteile von Pd, Rh und Ce waren jeweils 0,59; 0,12 und 36,4 g/l. Der katalytische Schichtkörper wurde als Katalysator B bezeichnet.

BEISPIEL III

Die folgenden Tests wurden durchgeführt, um die Leistungen der Katalysatoren A und B auszuwerten. Die Katalysatoren A und B wurden jeweils in einem Konverter angeordnet und jeder Konverter in den Abgasstrom einer Reihe eines benzinbetriebenen V8-Motors gesetzt. Der Motor war ein V8-Ford-Motor von 5,0 l, der mit doppelten Drosselkörper-Brennstoffeinspritzpumpen ausgestattet war, und wurde entsprechend dem folgenden Zyklus betrieben. Der Beständigkeitszyklus bestand aus 60 Sekunden Fahrbetrieb und 5 Sekunden Brennstoff-Abschaltbetrieb. Während des Fahrbetriebes arbeitete der Motor an der Stöchiometrie, wogegen der Motor während des Brennstoff-Abschaltbetriebes unter brennstoffarmer Bedingung arbeitete, was eine Temperatur- und Sauerstoffzacke beinhaltete. Der Brennstoff-Abschaltbetrieb wird durch Unterbrechen des Kreises zwischen einem der Brennstoffeinspritzpumpen und der elektronischen

Motorsteuerung erreicht. Die Motorgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß sich während des Fahrbetriebs eine Einlaß-Abgastemperatur von 760°C und 704°C während des Brennstoff-Abschaltbetriebes ergaben. Dieser Zyklus wurde 100 Stunden lang wiederholt.

Nachdem die Katalysatoren A und B dem Beständigkeits-test unterzogen worden waren, wurden sie wie folgt ausgewertet. Der Auswertungstest wurde unter Verwendung eines Motordynamo-meters durchgeführt, der die Leistung des Katalysators (Kohlenwasserstoff, Kohlenmonoxyd und Stickoxyd) als Funktion von Luft/Brennstoff (L/B) mißt. Der Test schloß die Auswertung des Katalysators bei sieben unterschiedlichen Punkten des L/B-Ver-hältnisses (14,80; 14,65; 14,55; 14,45; 14,35; 14,20 und 14,10) bei einer Einlaß-Temperatur von 450°C ein. An jedem L/B-Punkt ließ man Luft/Brennstoff mit einem Hertz Frequenz um plus oder minus 0,1 L/B schwanken. Die Umwandlungen von Kohlenwasserstoff (HC), Kohlenmonoxyd (CO) und Stickoxyden (NO_x) wurden bei jedem L/B errechnet und dann eine integrale Leistungsumwandlung durch Ziehen des Durchschnittes der Umwandlungen zwischen L/B 14,41 bis 14,71 erhalten.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Auswirkung einer Deckschicht aus Lanthanoxyd auf die Katalysatorleistung nach 100 Stunden Beständigkeitstest

<u>Katalysator</u>	<u>Integrale Umwandlung (%)</u>		
	<u>HC</u>	<u>CO</u>	<u>NO_x</u>
A (keine Deckschicht)	90	77	76
B (La ₂ O ₃ -Deckschicht)	90	82	81

Die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, daß der Katalysator mit der La₂O₃-Deckschicht eine bessere CO- und NO_x-Umwandlung besitzt, als der Katalysator ohne La₂O₃-Deckschicht.

BEISPIEL IV

Es wurde ein Katalysator gemäß Beispiel I hergestellt, mit Ausnahme, daß die Edelmetalle Pt und Rh waren. Das Pt wurde unter Verwendung einer Ckorplatinsäurelösung (1,05 mg Pt/g Lösung) imprägniert. Dieser Katalysator wurde als Katalysator C bezeichnet und hatte eine errechnete Zusammensetzung von Pt, Rh und Ce von jeweils 0,59; 0,12 und 36,4 g/l.

BEISPIEL V

Es wurde ein Katalysator gemäß Beispiel II hergestellt, mit Ausnahme, daß die Edelmetalle Pt und Rh waren. Das Pt wurde unter Verwendung einer Ckorplatinsäurelösung (1,05 mg Pt/g Lösung) imprägniert. Dieser Katalysator wurde als Katalysator D bezeichnet und für ihn ein Gehalt von 0,59g/l an Pt; 0,12g/l Rh, 36,4g/l Ce und 14,g/l La errechnet.

BEISPIEL VI

Es wurde eine Probe gemäß Beispiel IV hergestellt, mit Ausnahme, daß auch das Aluminiumoxyd mit Lanthanacetat und Bariumacetat imprägniert wurde, um auf dem Aluminiumoxyd Lanthanoxyd und Bariumoxyd zu dispergieren. Dieser Katalysator wurde als Katalysator E bezeichnet und hatte eine errechnete Zusammensetzung von 0,59 g/l Pt; 0,12 g/l Rh; 36,4 g/l Ce; 14,1 g/l La und 6,4 g/l Ba.

BEISPIEL VII

Die Katalysatoren C, D und E wurden gemäß dem folgenden Test auf die Freisetzung von H₂S getestet. Jeder Katalysator wurde in einen Reaktor gesetzt und bei 566°C fünfzehn Minuten lang mit dem Vorkonditioniergasstrom von Tabelle 2 vorkonditioniert. Als nächstes wurde ein brennstoffarmer Gasstrom (in Tabelle 2 als Speicherung bezeichnet) 30 Minuten lang bei 513°C über den Katalysator strömen gelassen. Am Ende der Speicherperiode wurde der aus dem Katalysator austretende Gasstrom durch einen 100 ml Zinkacetat enthaltenden

Behälter brodeln gelassen. An diesem Punkte wurde Zufuhrgas von mager auf fett (Freisetzungs-Gas in Tabelle 2) verändert und es so dem Katalysator gestattet, H_2S freizusetzen. Das fette Zufuhrgas wurde 80 Sekunden lang über den Katalysator strömen gelassen, worauf die Zinkchloridlösung auf den H_2S -Gehalt getestet wurde, indem man eine modifizierte Version einer kolorimetrischen Methode verwendete, die von der Environmental Protection Agency (EPA) erstellt wurde, und die von der EPA als Zwischenbericht EPA-600/2-80-068 erhältlich ist. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 2
Zufuhrgaskonzentrationen (Volums-%)

<u>KOMPONENTE</u>	<u>VORKONDITIONIERUNG</u>	<u>SPEICHERUNG</u>	<u>FREISETZUNG</u>
HC*	0,076	0,076	0,076
H ₂	0,357	0,337	0,950
CO	1,429	1,350	3,800
O ₂	0,965	1,250	0,700
NO _x	0,110	0,110	0,110
CO ₂	12,000	12,000	12,000
SO ₂	0,000	0,003	0,003
N ₂	ausgewogen	ausgewogen	ausgewogen
L/B-Verhältnis	14,56	14,80	13,41

*Der Kohlenwasserstoff war eine 2:1-Mischung von Propylen und Propan.

Tabelle 3
Von den Katalysatoren freigesetztes H₂S

<u>Katalysatorbezeichnung</u>	<u>freigesetztes H₂S</u> (Teile pro Million)
C (keine Deckschicht)	786
D (La ₂ O ₃ -Deckschicht)	428
E (La ₂ O ₃ im Aluminium- oxyd des ersten Trägers)	777

Wie die Ergebnisse in Tabelle 3 anzeigen, vermindert die Gegenwart einer La₂O₃-Deckschicht gegenüber einem ersten Träger mit darin in enger Nähe zu den Edelmetallen vorhandenem Lanthanoxyd deutlich den Anteil an H₂S, den ein Katalysator freisetzt. Die Katalysatoren mit Lanthanoxyd-Deckschicht setzen auch weniger H₂S frei, als ein Katalysator ohne Lanthanoxyd. Somit verbessert die La₂O₃-Deckschicht nicht nur die Umwandlungseffizienz, sondern vermindert auch die H₂S-Bildung und/oder Freisetzung.

BEISPIEL VIII

Es wurde ein Katalysator gemäß Beispiel I hergestellt, mit Ausnahme, daß das Edelmetall Palladium und nach der Rechnung in einem Anteil von 7,8 g/l vorhanden war. Dieser Katalysator wurde als Katalysator F bezeichnet.

Es wurde ein Katalysator gemäß Beispiel II hergestellt, mit Ausnahme, daß das Edelmetall Palladium und nach der Rechnung in einem Anteil von 7,8 g/l vorhanden war. Dieser Katalysator wurde als Katalysator G bezeichnet.

Die Katalysatoren F und G wurden einem Beständigkeitstest unterzogen und entsprechend Beispiel III ausgewertet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4.

Auswirkung einer Lanthanoxyd-Deckschicht auf die
Katalysatorleistung nach 100 Stunden Beständigkeitstest

<u>Katalysator</u>	<u>Integrierte Umwandlung</u>			<u>Umwandlung bei</u> L/B = 14,25		
	<u>HC</u>	<u>CO</u>	<u>NO_x</u>	<u>HC</u>	<u>CO</u>	<u>NO_x</u>
F (nur Pd, ohne Deckschicht)	93	76	72	49	15	29
G (nur Pd, mit La ₂ O ₃ -Deckschicht)	93	79	76	57	18	51

Wie die Daten der Tabelle 4 unter brennstoffreichen Bedingungen zeigen, ist der eine Lanthanoxyd-Deckschicht enthaltende Katalysator bei der Umwandlung von Stickoxyd wirksamer, als ein Katalysator ohne Deckschicht. Dieser Trend wird auch bei der integrierten Umwandlung beobachtet, obwohl er nicht so ausgeprägt ist. Überdies erreichte der Katalysator mit der Deckschicht (Katalysator G) bei einem anderen Test, der auf die Messung der Umwandlung in Funktion der Temperatur abgestellt war (Licht-aus-Leistung) eine 50%ige Umwandlung für alle drei Komponenten bei niedrigerer Temperatur (mindestens 60°C geringer), als der Katalysator ohne Deckschicht (Katalysator F).

PATENTANSPRÜCHE

1. Katalysator-Schichtkörper zum Behandeln eines Abgases, mit einem ersten, aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxyd, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumsilikaten und Gemischen davon ausgewählten Träger, auf dem eine Sauerstoffspeicherkomponente und mindestens eine, aus Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium ausgewählte Edelmetallkomponente und ein Lanthanoxyd-promotor dispergiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanoxyd in einer Deckschicht enthalten ist, die unmittelbar über die Edelmetallkomponente dispergiert ist.
2. Katalysator-Schichtkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er auch einen zweiten, aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxyd, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumsilikaten und Gemischen davon ausgewählten Träger aufweist.
3. Katalysator-Schichtkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Träger Aluminiumoxyd ist.
4. Katalysator-Schichtkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallkomponente Platin, Palladium oder ein Gemisch davon ist, wobei jedes Metall in einer Konzentration von 0,01 bis 4 Gewichtsprozent des ersten Trägers und gegebenenfalls Rhodium in einer Konzentration von 0,01 bis 2 Gewichtsprozent des ersten Trägers vorhanden ist.
5. Katalysator-Schichtkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanoxyd in der Deckschicht in einer Konzentration von 1 bis 100 Gewichtsprozent des ersten Trägers vorhanden ist.
6. Katalysator-Schichtkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Träger in einer Konzentration von 5 bis 80 Gewichtsprozent der Deckschicht vorhanden ist.

7 Katalysator-Schichtkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffspeicherkomponente ein Oxyd eines aus Eisen, Nickel, Kobalt, den Seltenen Erden und Gemischen davon ausgewählten Metalles ist.

8. Katalysator-Schichtkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffspeicherkomponente Ceroxyd und in einer Konzentration von 0,5 bis 60 Gewichtsprozent des ersten Trägers vorhanden ist.

9. Katalysator-Schichtkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Träger Aluminiumoxyd ist.

10. Verfahren zum Behandeln eines Kraftfahrzeug-Abgases, bei dem die Bildung von Schwefelwasserstoff minimiert wird, welches das Kontaktieren des Kraftfahrzeug-Abgases mit einem Katalysator-Schichtkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9 umfaßt.